

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 73 25583

⑤④ Procédé de polycondensation interfaciale en continu pour la fabrication de polyuréthannes.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 G 71/04.

②② Date de dépôt 12 juillet 1973, à 15 h 19 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 18-3-1977.

⑦① Déposant : SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, résidant en France.

⑦② Invention de : Jean-Pierre Cartier et Lionel Donniö.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

La présente invention concerne un procédé de polycondensation interfaciale permettant de fabriquer en continu des polyuréthanes à partir de bischloroformiates et d'une amine, l'invention concerne également un appareillage permettant de mettre en oeuvre ledit procédé.

5 La façon habituelle de fabriquer les polyuréthanes consiste à condenser une diamine sur un mélange de diisocyanates. Cette voie de synthèse bien que très intéressante présente l'inconvénient majeur de faire appel aux isocyanates, produits dont la toxicité oblige à prendre des précautions particulières pour protéger le personnel, précautions qui augmentent le coût
10 final de polyuréthane.

La synthèse des polyuréthanes par polycondensation d'un bischloroformiate sur une amine présente l'avantage, par rapport aux voies usuelles de synthèse utilisant les isocyanates, de ne pas faire appel à des produits toxiques et d'être moins onéreuse. Toutefois pour qu'une telle synthèse soit
15 intéressante sur le plan industriel il faut qu'elle puisse utiliser un chloroformiate fabriqué de fraîche date, le chloroformiate étant en effet un produit difficile à conserver en raison de son instabilité à l'humidité.

Selon la présente invention on procède donc à la polycondensation en continu d'un bischloroformiate sur une amine, le bischloroformiate provenant
20 d'une unité voisine de synthèse en continu de bischloroformiates par phosgénation d'un diol.

Il a été découvert que la réaction d'un bischloroformiate sur une diamine s'effectue de façon préférentielle aux interfaces de deux phases :
25 une phase aqueuse contenant l'amine et une phase organique contenant le bischloroformiate. Selon l'invention on effectue donc la polycondensation du bischloroformiate et de la diamine en réalisant en continu une émulsion très fine des deux phases et en soutirant en continu le polyuréthane ainsi fabriqué. L'invention concerne également un appareillage permettant d'assurer la
mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

30 Les polyuréthanes synthétisés selon la présente invention sont obtenus par polycondensation interfaciale d'un bischloroformiate (ou d'un mélange de plusieurs bischloroformiates) sur une diamine en excès, en présence d'un accepteur d'acide chlorhydrique selon le schéma réactionnel :

rapport volume de non solvant/volume de la solution compris entre 0,5 et 5 et de façon préférentielle entre 1 et 2. Le polyuréthane précipité par addition du non solvant, il suffit alors de le recueillir par filtration et de le sécher à l'étuve.

5 Une condition très importante de fonctionnement du procédé tel qu'il vient d'être décrit réside dans le fait suivant : dans le réacteur le pH du milieu doit toujours être supérieur à 10 et si possible voisin de 12. Ainsi il est préférable d'éviter les bischloroformiates fortement hydrolysables et notamment les bischloroformiates secondaires, tertiaires ou comportant à
10 l'intérieur de la chaîne alkyle des fonctions solubilisantes. Par ailleurs la demanderesse a constaté que les amines aromatiques conduisent en général à de mauvais résultats.

L'appareillage permettant d'assurer la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention est représenté à la figure 1. Il se compose
15 d'un réacteur 1 constitué par un tube cylindrique 2 muni de trois entrées V1, V2 et V3 et d'un vibreur axial à palettes circulaires P1, P2, P3, P4 et P5, lesdites palettes comportant des perforations coniques et étant disposées comme il est représenté sur la figure 1, à savoir une première palette entre les entrées V1 et V2 et les palettes suivantes en-dessous de l'entrée V3. Le
20 nombre total de palettes dépend de la longueur du réacteur et de la fréquence d'agitation du vibreur, en règle générale pour une agitation correspondant à un nombre de Reynolds compris entre 10^3 et 10^4 il faut compter une palette tous les 10 centimètres. Les diamètres du tube 2 et des palettes sont tels que le diamètre du tube 2 soit seulement légèrement supérieur à celui des
25 palettes. Le réacteur 1 est suivi d'un premier décanteur 3, d'un laveur 4 muni d'une entrée V5, et d'un second décanteur 5.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des deux exemples de mise en oeuvre donnés ci-dessous.

Exemple 1

30 La synthèse a été effectuée dans un réacteur vertical de 50 mm de diamètre, de 1 mètre de haut, comportant, comme représenté sur la figure 1, 5 palettes de 45 mm de diamètre comportant chacune 4 perforations coniques à axe vertical. La figure 2 représente une vue de dessus d'une palette, la figure 3 représente une coupe suivant aa de ladite palette, chaque palette
35 a une épaisseur de 3mm, le petit diamètre d'une perforation fait 2mm, le

grand diamètre fait 6mm. Les deux décanteurs et le laveur ont des dimensions analogues à celles du réacteur.

Dans cet exemple on a synthétisé un polyuréthane obtenu à partir de pipérazine et du mélange de deux bischloroformiates : le bis chloroformiate de butanediol et le bischloroformiate de PTHF 100 (polytétrahydrofurane de masse moléculaire moyenne 100).

En V1 on introduit à une température comprise entre 0 et 5°C une phase aqueuse comprenant :

10 pipérazine : 0,25 mole/litre
 lauryle sulfonate de sodium : 0,28 g/litre
 carbonate de sodium : 0,34 mole/litre

Cette solution est introduite avec un débit de 13,44 l/heure.

En V2 on introduit à une température comprise entre 0 et 5°C du chlorure de méthylène pur à un débit de 5,04 l/heure.

15 Le vibreur a une fréquence de vibration de 50 HZ.

En V3 on introduit à une température comprise entre 0 et 5°C une phase organique constituée par le mélange des deux bischloroformiates en solution dans le chlorure de méthylène :

- bischloroformiate de butanediol : 0,1 mole/litre
 - bischloroformiate de PTHF 100 : 0,1 mole/litre

20 Cette phase organique est introduite à un débit de 15,12 litres/heure. Après passage dans le premier décanteur la phase organique est lavée par un mélange eau-éthanol (90-10)

La solution passe alors dans le deuxième décanteur puis, après évaporation partielle, le polyuréthane est précipité à l'hexane.

25 On obtient ainsi un polyuréthane en grains fins, homogène et de bonne qualité ayant les propriétés mécaniques suivantes :

- viscosité intrinsèque : 0,65 dl/g
 - allongement à la rupture : 96%
 - force de rupture : 56,2 kg/cm²

30 Le polyuréthane est obtenu à un rendement de 85% par rapport à la théorie.

Exemple 2

Cet exemple concerne la synthèse d'un polyuréthane obtenu à partir de pipérazine et du mélange de deux bischloroformiates : le bischloroformiate de butanediol et le bischloroformiate POLYESTER HOOKER (bischloroformiate obtenu à partir d'un polysterdiol de masse moléculaire voisine de 1000. vendu par la société HOOKER Chemical sous la référence : S 102-100).

La synthèse a été effectuée d'une manière identique à celle décrite dans l'exemple 1, les compositions et les débits des solutions étant les suivants :

- En V1 : phase aqueuse introduite avec un débit de 9,60 l/heure et
5 ayant la composition suivante :
pipérazine : 0,3 mole/litre
Lauryle sulfonate de sodium : 0,15 g/litre
Carbonate de sodium : 0,5 mole/litre.
- En V2 : chlorure de méthylène pur introduit avec un débit de 9,60 l/heure:
10 En V3 : phase organique introduite avec un débit de 14,40 litres/heure et
constituée par le mélange des deux bis chloroformiates en solution dans le
chlorure de méthylène :
- bischloroformiate de butane diol : 0,083 mole/litre
bischloroformiate de POLYESTER HOOKER : 0,083 mole/litre
- 15 On obtient ainsi un polyuréthane en grains fins, homogène et de bonne
qualité ayant les propriétés mécaniques suivantes :
- viscosité intrinsèque : 1,5 dl/g
 - allongement à la rupture : 1 200%
 - force de rupture : 200 kg/cm²
- 20 Le polyuréthane est obtenu avec un rendement de 82% par rapport à la
théorie.

REVENDEICATIONS

- 1 - Appareillage pour réaliser la synthèse de polyuréthanes par action d'une diamine sur au moins un bischloroformiate, caractérisé en ce qu'il se compose d'un réacteur vertical cylindrique, d'un vibreur axial muni de palettes, de trois entrées étagées V_1 , V_2 , V_3 , le vibreur comportant une palette entre les entrées V_1 et V_2 , les autres palettes étant disposées dans la partie du réacteur située en dessous de l'entrée V_3 , et en ce que le réacteur est suivi d'un décan-
5 teur, d'un laveur et d'un second décanteur.
- 2 - Appareillage selon la revendication 1, caractérisé en ce que les trois entrées étagées V_1 , V_2 , V_3 alimentent le réacteur respectivement en une solution aqueuse de diamine comportant en outre un émulsifiant et un accepteur d'acide, en un
10 hydrocarbure aromatique ou aliphatique chloré et en une solution d'au moins un bischloroformiate dans ledit hydrocarbure aromatique ou aliphatique chloré.
- 3 - Appareillage selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les palettes situées en dessous de l'entrée V_3 sont espacées entre elles
15 d'une distance voisine de 10 centimètres.
- 4 - Procédé de synthèse de polyuréthanes mettant en oeuvre l'appareillage selon l'une quelconque des revendications précédentes et dans lequel avant d'introduire le ou les bischloroformiates, on réalise un pré-émulsion entre un solvant hydrocarbure aromatique ou aliphatique chloré et une solution aqueuse de la
20 diamine comportant en outre un émulsifiant et un accepteur d'acide caractérisé en ce que la diamine est présente avec un excès de 10 à 20% seulement par rapport à la stoechiométrie et en ce que l'accepteur d'acide est présent en quantité suffisante pour que le pH du milieu réactionnel soit supérieur à 10 et de préférence voisin de 12.

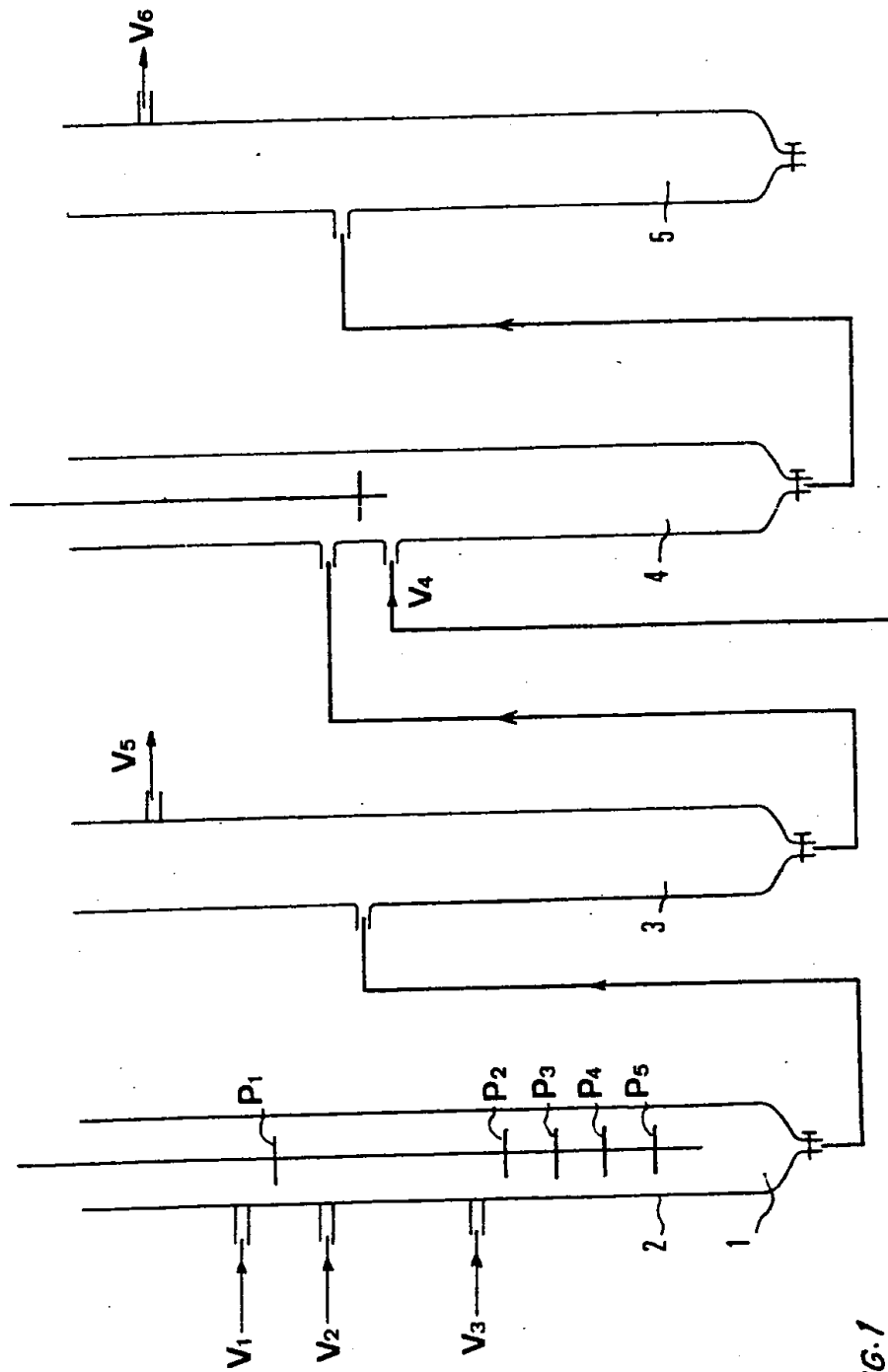


FIG. 1

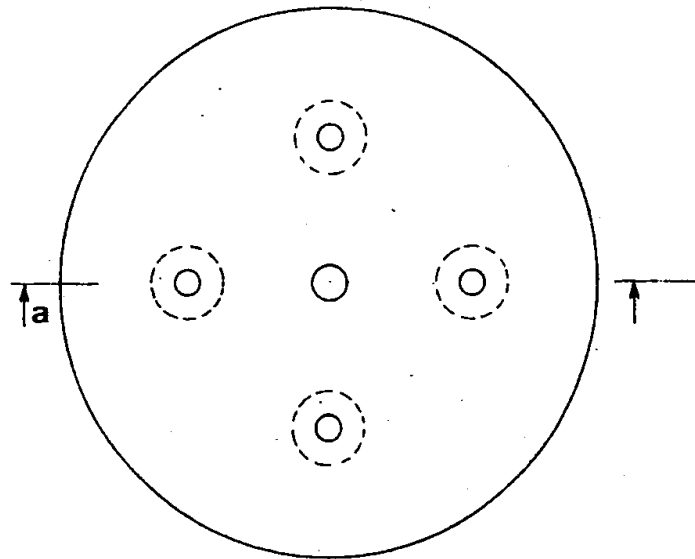


FIG. 2

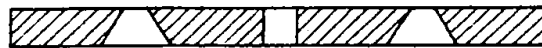


FIG. 3